特別寄稿

不可逆過程の変分原理の最近の発展*

長崎総合科学大学　　一柳　正和

(1991年11月5日受理)

§1. 序論

不可逆過程の一般論として応答理論 [1,2] は，今日では教科書的段階にある。線型応答理論の有効性については，時おり批判されることがある。van Kampen [3] は次のように批判している：Kubo 理論は不可逆過程の統計力学と称しているが，一体どこに不可逆性の根拠となる力学が導入されているのか。線型近似と同時にどこかで確率を導入したにちがいない。彼の批判の要点はこの2点に集約される。これに対する Kubo [4] の反批判も発表されている。

線型応答理論によって輸送係数の時間相関々数表現(Kubo-Nakano 公式)が得られるが，「相関々数は有限の緩和時間で減衰する」ことを示すことが次の課題である。緩和時間の導入が不可逆性の本質であり，van Kampen の批判に対する回答の1つでもある。Kubo 理論を今日の視点で見ると不可逆性の意識が稀薄であったように思われる。

一方，Nakano は，一貫して不可逆性の現れ方を理論の中心に据えた展開をめざした。彼は，時間相関々数の計算において摂動計算と共に不可逆性を密輸入することを快しとしなかった。不可逆性と摂動計算とが不可分に扱われる限り，不可逆性の本質に関する考察をすすめることは困難である。ここに Nakano の方法論の特徴があり，Kubo の方法と対照される点でもある。

不可逆過程の統計力学を Onsager の Thermostatistics [5] の精神に沿って展開する方法論は困難ではあるが最も正統な方法であろう。Boltzmann 方程式を用いて輸送現象を扱う方法は，carrier 密度の低い力学系に限定されるとはいえ非常に有用である。Boltzmann 理論は，不可逆性の導入が原子論的描象に基づく確率の介入によっていることを示した。時間反転に関して非対称な条件 A [6] が彼の基礎方程式にとって本質的に重要なのであった。条件 A を導入することは，近似ということとは全く別の概念である。

Boltzmann 方程式の方法と Onsager の方法とを同一の基礎の上で系統的に論じたのは Ziman [7] と Nakano [8] である。Boltzmann 方程式の変分原理から Onsager の変分原理を導出することは可能なのである。従って，Onsager の変分原理においては，不可逆性は

*本稿は，編集部の方から特にお願いして執筆していただいた記事である。

すでに導入済みなのである。Nakano [1] は量子統計力学的方法を用いて電気伝導に関する相関々数表示を得た。この結果は，Boltzmann 方程式のような特定のモデルによらないものであった。その後，Nakano は応答理論と不可逆性との接点を明確にする努力を続けた。氏のこうした努力は，時には誤解されたこともあったが，一般的形式論にしか興味がなく不可逆性の意識をもたなかった事に由来していたようである［中野藤生；「科学」**54**（1984）no.2, 119. 中島貞雄；「固体物理」**20**（1985）489.］。

よく知られている事であるが，揺動散逸定理は散逸のない Hamiltonian 系に対して量子統計的に証明 [9] されたのであるが，実際に適用される具体的系は散逸系である。したがって，線型応答理論は揺動散逸関係式を前提として出発し，その関係式を定理にまで高めたことになる。しかし，線型応答理論は，揺動散逸定理がなぜ前提された形式になるかということについて説明を加えていない。最近筆者は，揺動散逸定理は力学系の Hamiltonian の２重性――ゆらぎが平衡に回帰する力学とゆらぎの統計集団の２つの異なる概念が Hamiltonian だけで決定される――に基因することを示した [10]。Hamiltonian の２重性という概念から見ると揺動散逸関係の具体的形式は実験的にみいだされた偶然の所与にすぎず，別の形式をとったとしても少しも不思議でない。

統計集団は力学系の Hamiltonian だけで特徴づけられるという所が，aged 系の理論の特筆すべき点である。熱接触していても Hamiltonian だけで記述できることは，熱力学的第０法則の統計力学的表現であろう。力学系は，どの熱浴に接していても終局的には外系との相互作用の特性に無関係に一つの熱平衡状態に達する。これが物理法則である。力学の法則に従うはずの系の巨視的性質が統計集団を用いて記述される根拠である。

「H の２重性」に依拠して不可逆過程の統計力学を展開しようと目論むならば，散逸の伴わない Hamiltonian 力学系の統計力学においてどこで不可逆性が導入されるかを特定のモデルや摂動論を援用せず一般的に示さなければならない。この方法論での展開は，ごく最近新しい進展をみた [11]。この小論では，Nakano が中心になって進めてきた不可逆過程の変分原理の要点を整理する。レビューの意図が上に述べた方法論にあるので，不可逆性の導入に焦点をあてることにした。従来の理論では，不可逆性は coarse-graining（時空間の）などによって説明されているが，この小論では，「不可逆性とは，intrinsic entropy 生成が正であること [12]」と定義する。

§2.　Onsager の変分原理

示量変数を $\alpha_i (i=1,\ 2,\ \cdots,\ f)$ とするとき，熱力学的力は系の entropy $S[\alpha]$ を用いて，$X_i = \partial S[\alpha] / \partial \alpha_i$ と定義される。力と流れ（$\dot{\alpha}_i$）の関係は

$$X_i = \sum R_{ik} \dot{\alpha}_k, \qquad R_{ki} = R_{ik} \tag{2.1}$$

である（Onsagerの相反関係式）。Onsagerはこの現象論的関係式は次の変分原理と同等であることを示した(1931年)。

$$[\mathrm{I}] \quad \dot{S}[\alpha, \dot{\alpha}] - \Phi[\dot{\alpha}, \dot{\alpha}] = \mathrm{Maximum} \tag{2.2}$$

ただし，$\dot{S}[\alpha, \dot{\alpha}] = \sum X_i \dot{\alpha}_i$ はentropy生成であり，Φは散逸関数である：

$$\Phi[\dot{\alpha}, \dot{\alpha}] = \frac{1}{2}\sum R_{ik}\dot{\alpha}_i\dot{\alpha}_k \tag{2.3}$$

この関数が，X_i のpotentialなのである。すなわち，現象論的式(2.1)は

$$X_i = \partial\Phi[\dot{\alpha}, \dot{\alpha}]/\partial\dot{\alpha}_i \tag{2.4}$$

と同等である。

変分原理［I］は，「entropy生成$\dot{S}$を最大にすると同時にΦを最小にせよ」と主張する。定義から分るように，散逸関数は系にintrinsicな散逸過程に伴うentropy生成を表現している。従って，変分原理［I］は“Principle of the Least Dissipation of Energy”と呼ばれる。

1952年の論文でOnsagerは再び変分原理の問題を論議している。そこで彼はもう一つの散逸関数

$$\Psi[X,X] = \frac{1}{2}\sum L_{ik}X_iX_k, \tag{2.5}$$

を導入した。行列Lは行列Rの逆行列である。この関数は流れ$\dot{\alpha}_i$のpotentialである：

$$\dot{\alpha}_i = \partial\Psi[X, X]/\partial X_i. \tag{2.6}$$

これらの散逸関数を用いて，変数原理［I］を次のように書くことができる：

$$[\mathrm{I}'] \quad \dot{S}[\alpha, \dot{\alpha}] - \Phi[\dot{\alpha}, \dot{\alpha}] - \Psi[X, X] = \mathrm{Maximum} \tag{2.7}$$

この変分原理は確率論的な意味をもっている。すなわち2時刻，tと$t+\Delta t$，の熱力学的状態の間のjoint probability $W[\alpha, \alpha+\Delta\alpha; \Delta t]$ は

$$k\log W = \frac{1}{2}\left\{S[\alpha] + S[\alpha+\Delta\alpha] - (\Phi[\dot{\alpha}, \dot{\alpha}] + \Psi[X,X])\Delta t\right\} + \text{定数} \tag{2.8}$$

で与えられる。あるいは条件付き確率で考えると

$$f(\alpha', t' \mid \alpha, t) \propto \exp\left\{-\frac{1}{2k}\left(\int_t^{t'}(\Phi[\dot{\alpha}, \dot{\alpha}] + \Psi[X, X] - \dot{S}[\alpha, \dot{\alpha}])\mathrm{d}t\right)_{\min}\right\}. \tag{2.9}$$

と表現することができる。公式(2.8)はNakano(1987)が提案した式である［13]。非線型

現象に興味深い応用例を見だすことに加えて，Prigogine の変分原理（一般的発展基準）［14］と Onsager 原理とを同一の枠組みで捉えることができた。

変分原理［Ⅰ］は

$$\Sigma (X_j - \Sigma L_{jk} \dot{\alpha}_k)\, \delta \dot{\alpha}_j = 0 \tag{2.10}$$

と書くことができる。これは平衡系の熱力学の変分原理

$$S[\alpha] = \mathrm{Max},\ \text{ないし}\quad \Sigma X_j \delta \alpha_j = 0 \tag{2.11}$$

の d'Alembert の意味での拡張になっていることが分る。一方，変分原理［Ⅰ′］の方は

$$\delta\ \Sigma (X_j - \Sigma L_{jk} \dot{\alpha}_k)^2 = 0 \tag{2.12}$$

と書くことができる。すなわち，これは Gauss の最小拘束（least constraint）の原理に該当する。こうして見るとき，Onsager の散逸関数は「慣性力の potential」になっている点は興味深いものであるにちがいない。(熱力学の Hamilton 形式は？)。

Onsager の変分原理との対比において，Prigogine の最小 entropy 生成の原理に触れないことは片手落ちかも知れない。$\dot{\alpha}$ の代りに熱力学的 X を独立変数とする変分原理も同様に展開することができる。この立場では，entropy 生成は

$$P[X] = \Sigma X_i \dot{\alpha}_i = \Sigma L_{ij} X_i X_j \tag{2.13}$$

と書くことができる。したがって，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} P[X] = 2\ \Sigma L_{ij} \dot{X}_i X_j = 2\ \Sigma\ \dot{\alpha}_i \dot{X}_i = 2\ \Sigma (\Delta \alpha_i)(\Delta X_i)/(\Delta t)^2 < 0 \tag{2.14}$$

不等号は Le Chatelier-Braun の法則による。entropy 生成の速度は減少するのみである。故に $P = \min$ はこれ以下に減少することはないから安定である。これが，Prigogine の最小 entropy の原理である［15］。

この原理の熱力学的内容は，「最小 entropy 生成の状態にあるとき，作用している熱力学的力が変化したとするとそれを打ち消す方向に熱力学的流れが発生する」ということである。しかしながら，この原理を適用するとき注意しなければならない点がある。すなわち，変分する力に共役な流れが実現されるような境界条件の下に系が置かれていなければならない。例えば，熱電対の場合ならば，電圧のゆらぎに伴って電流の大きさが変化し境界に電荷が現れてもとの電圧をとりもどすことになる。このことが実現するのは，open circuit の場合だけである。示強変数を独立変数に選ぶ場合には常に境界条件の詳細に立ち入る必要が生ずるのである。この点を配慮することなく Prigogine の変分原理を適用することは誤解の基になりかねない。熱平衡に近い系の力学は境界条件にある程度まで無関

係な形式をとることができるので$\dot{\alpha}$を独立変数に選ぶのが好都合であった。非平衡定常状態を議論しようとすると，一転して境界条件の個性が動きだす。このことのために Prigogine の様に一見一般論風の理論を展開すると結論だけが一人歩きし誤解を招くおそれがある。

§3. 輸送問題の変分原理

金属中の電子の輸送現象に対する変分原理について考える。状態$\boldsymbol{k}$の電子の分布関数を$f_{\boldsymbol{k}}$とすると，電場$\boldsymbol{E}$による分布関数の変化は

$$\frac{\partial}{\partial t} f_{\boldsymbol{k}}\Big]_{\mathrm{d}} = -\boldsymbol{X}_{\boldsymbol{k}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\boldsymbol{k}}} f^0_{\boldsymbol{k}}, \tag{3.1}$$

$$\boldsymbol{X}_{\boldsymbol{k}} = -e\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} \cdot \boldsymbol{E} \tag{3.2}$$

である。ただし，$\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}$は電子の群速度，$\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$は energy である。$f_{\boldsymbol{k}}$は平衡分布$f^0_{\boldsymbol{k}}$に近いとした。一方，散逸過程による分布関数の変化は

$$\frac{\partial}{\partial t} f_{\boldsymbol{k}}\Big]_{\mathrm{c}} = -\int \{f_{\boldsymbol{k}}(1-f_{\boldsymbol{k}'})Q(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}') - f_{\boldsymbol{k}'}(1-f_{\boldsymbol{k}})Q(\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k})\}\ \mathrm{d}^3\boldsymbol{k}' \tag{3.3}$$

である。$Q(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')$は状態$\boldsymbol{k}$から状態$\boldsymbol{k}'$への散乱確率密度であるが，微視的可逆性を仮定することが許されるならば,

$$Q(\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}) = Q(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}') \geq 0 \tag{3.4}$$

と置いてよい。詳細釣り合いが破れるとこの仮定は許されなくなる。

次式によって変分関数$\boldsymbol{\Phi}_{\boldsymbol{k}}$を導入する：

$$f_{\boldsymbol{k}} = f^0_{\boldsymbol{k}} - \boldsymbol{\Phi}_{\boldsymbol{k}} \partial f_{\boldsymbol{k}} / \partial \varepsilon_{\boldsymbol{k}}. \tag{3.5}$$

この関数を用いると，電子系が定常である条件（Boltzmann 方程式）は

$$\boldsymbol{X}_{\boldsymbol{k}} = L\boldsymbol{\Phi}_{\boldsymbol{k}}, \tag{3.6}$$

ただし，散乱演算子Lの定義は

$$L\boldsymbol{\Phi}_{\boldsymbol{k}} = \int \{\boldsymbol{\Phi}_{\boldsymbol{k}} - \boldsymbol{\Phi}_{\boldsymbol{k}}'\} Q(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}' \tag{3.7}$$

である。ここで散乱過程では energy が保存されるので$f^0_{\boldsymbol{k}'} = f^0_{\boldsymbol{k}}$である。

(3.6)式の左辺と散乱確率密度$Q(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')$は既知であり，Boltzman 方程式は関数$\boldsymbol{\Phi}_{\boldsymbol{k}}$を決定する原理を提供する。我々の目的は，積分方程式(2.5)に対する変分原理を求めることである。そのためには次のような関数空間を定義するとよい。すなわち，この空間の内積

を

$$\langle \boldsymbol{\Phi}, \boldsymbol{\Psi} \rangle = -\int \boldsymbol{\Phi}_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{\Psi}_{\boldsymbol{k}} \frac{\partial f^0_{\boldsymbol{k}}}{\partial \varepsilon_{\boldsymbol{k}}} \mathrm{d}^3\boldsymbol{k} \tag{3.8}$$

と定義する。明らかに，$\langle \boldsymbol{\Phi},\ \boldsymbol{\Phi} \rangle \geq 0$ である。さらに，

$$\langle \boldsymbol{\Phi},\ L\boldsymbol{\Psi} \rangle = \langle \boldsymbol{\Psi},\ L\boldsymbol{\Phi} \rangle, \tag{3.9}$$

$$\langle \boldsymbol{\Phi},\ L\boldsymbol{\Phi} \rangle \geq 0 \tag{3.10}$$

が証明できる。(3.10)式は変分原理を定式化する上で，重要な条件となってくる。

Boltzmann 方程式(3.6)は，次の変分原理と同等である（Ziman，1956）：

［Ⅱ］条件 $\langle \boldsymbol{\Phi},\ L\boldsymbol{\Phi} \rangle = \langle \boldsymbol{\Phi},\ \boldsymbol{X} \rangle$ のもとで，$\langle \boldsymbol{\Phi},\ L\boldsymbol{\Phi} \rangle$ を最大にする。

この変分原理は，次の原理と同等である：

［Ⅲ］次の functional を最大にする。

$$W(\boldsymbol{\Psi}) = 2(\boldsymbol{X},\ \boldsymbol{\Psi}) - (\boldsymbol{\Psi},\ L\boldsymbol{\Psi}) \tag{3.11}$$

Boltzmann 方程式(3.6)の解が $W(\cdot)$ の最大値を与えることは容易に確かめられる。最大値は $W(\boldsymbol{\Phi}) = (\boldsymbol{\Phi},\ \boldsymbol{X})$ である。

次の問題は，上記の変分原理の熱力学的意味を調べることである。簡単な考察から分るように，輸送現象における entropy 生成は，散乱過程による部分

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\mathrm{c}} = (\boldsymbol{\Phi},\ L\boldsymbol{\Phi})/T \qquad \text{(intrinsic part)} \tag{3.12}$$

と電流に伴う部分

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\mathrm{d}} = -(\boldsymbol{\Phi},\ \boldsymbol{X})/T \qquad \text{(extrinsic part)} \tag{3.13}$$

に分けて考察することができる。従って，熱力学の用語で変分原理［Ⅰ］を表現すると，次のようになる：

［Ⅱ′］　$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\mathrm{c}} + \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\mathrm{d}} = 0$ が満たされているとき，定常分布は，entropy 生成のうちの intrinsic part を最大にする分布である。

この節の変分原理は最大値原理であり，数学的には同等であるが Onsager の最小値原理と異なる表現をとっている。

以上のことから Ziman は変分原理の方が Boltzmann の輸送方程式よりも基本的であると主張した。entropy 生成の変分を考えることは，非平衡定常状態の熱力学にとって基本的に重要である。しかし，Boltzmann 方程式を Onsager の熱統計学から導出することは不可能であり，変分原理と entropy 生成の定式化は非線型現象まで含めると不確な部分を残

しており，Ziman の主張には無理がある。すでに示したように，変分原理の定式化には同等な定式化がいくつもあり，entropy 生成と結びつけるのは幾分かは人工的な事柄である。Nakano [8] は（線型）Boltzmann 方程式の変分原理が導出されることを示した。

Boltzmann の方法については数多くの解説があるが，この小論の文脈での解説として中野藤生氏の『ボルツマン方程式――物理的・歴史的含蓄』(数理科学 no.287, pp.23―33, 1987年）を挙げておく。

§4. 量子統計的変分原理

量子系の変分原理は，Nakano(1956)によって早くから考察されてきた。1963年の中野論文に，それまでの方法論がまとめられている。1950年代の「物性論研究」を読み返してみると，応答理論以前に Onsager の流れにそって量子統計的変分原理が研究された理由を理解することができる。「密度行列の運動法則にまでさかのぼって Onsager のアイデアを追求」することの重要性が強調されている（Nakajima 1956)。線型応答理論にいたる以前に，不可逆性の本質を問題とした方法論が展開されていたことに注目しておきたい。

例として，電場 $\boldsymbol{E}(t)$が作用している電子系の密度行列 $\rho(t)$について考察しよう。$\rho(t)$の時間変化は

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t)+\mathrm{i}[H-\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E}(t),\ \rho(t)]=0 \tag{4.1}$$

に従う。H は系の非摂動 Hamiltonian, P は electric polarization である。Liouville-von Neumann 方程式(4.1)は

$$\frac{\partial}{\partial t}\log\rho(t)+\mathrm{i}[H-\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E}(t),\ \log\rho(t)]=0 \tag{4.2}$$

と書くこともできる（Ichiyanagi, 1986)。ここで電場の時間依存性を

$$\text{(a)}\quad \boldsymbol{E}(t)=\boldsymbol{E}\exp(\varepsilon t) \qquad t<0 \tag{4.3a}$$

$$\text{(b)}\quad \boldsymbol{E}(t)=\boldsymbol{E}\exp(-\varepsilon t) \qquad t>0 \tag{4.3b}$$

（$\varepsilon>0$）と置く。$\boldsymbol{E}$ は時刻 $t=0$ での電場の強さである。
(4.2)式は

$$\log\rho(t)=\log D+\boldsymbol{\Phi}(t) \tag{4.4}$$

と置いて解くとよい [16]。ただし，D は定常分布であり次の狭義の定常性

$$[H,\ D]=0 \tag{4.5}$$

を満たすとする。密度行列 D による物理量の平均値は時間変化しない。平衡 Gibbs 分布は D の特別の場合である。(4.2)式の初期（終）条件は

$$\lim_{t\to\pm\infty}\log\rho(t)=\log D \tag{4.6}$$

であるとする。(4.4)式を(4.2)式に代入すると $\boldsymbol{\Phi}(t)$ の時間変化は

$$\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\Phi}(t)+\mathrm{i}[H-\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E}(t),\ \boldsymbol{\Phi}(t)]=\mathrm{i}[\boldsymbol{P},\ \log D]\ \boldsymbol{E}(t) \tag{4.7}$$

に従うことが分る。この方程式の解は

$$\boldsymbol{\Phi}(t)=\mathrm{i}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'U(t,\ t')\ [\boldsymbol{P},\ \log D]\ \boldsymbol{E}(t')U^{\dagger}(t,\ t'),\ \ t>0 \tag{4.8a}$$

$$\boldsymbol{\Phi}(t)=-\mathrm{i}\int_{t}^{\infty}\mathrm{d}t'U(t,\ t')\ [\boldsymbol{P},\ \log D]\ \boldsymbol{E}(t')U^{\dagger}(t,\ t'),\ \ t<0 \tag{4.8b}$$

で与えられる。ただし，$U(t,\ t')$ は

$$\frac{\partial}{\partial t}U(t,\ t')=-\mathrm{i}(H-\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E}(t))\ U(t,\ t') \tag{4.9}$$

の解である。初期条件は $U(t=s,\ s)=1$ である。

(4.7)式の線型近似は

$$\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\Phi}(t)+\mathrm{i}[H,\ \boldsymbol{\Phi}(t)]=\mathrm{i}[\boldsymbol{P},\ \log D]\ \boldsymbol{E}(t) \tag{4.10}$$

であるが，$\boldsymbol{\Phi}(t)=\boldsymbol{\Phi}^{(\pm)}\mathrm{e}^{\pm\epsilon t}$ と置くと

$$L_{\pm\epsilon}\boldsymbol{\Phi}^{(\pm)}=\mathrm{i}[\boldsymbol{P},\ \log D]\boldsymbol{E} \tag{4.11}$$

が得られる。ここで

$$L_s\boldsymbol{\Phi}=s\boldsymbol{\Phi}+\mathrm{i}[H,\ \boldsymbol{\Phi}]. \tag{4.12}$$

Nakano(1962 [8])は，$\boldsymbol{\Phi}^{(\pm)}$ を変分演算子に選んで，線型不可逆過程の変分原理を定式化した。彼の方法に従って内積

$$(\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{B})=\int_{0}^{1}\mathrm{d}xF_{AB}(x), \tag{4.13}$$

$$F_{AB}(x)=\mathrm{Tr}D^{1-x}\boldsymbol{A}D^{x}\boldsymbol{B} \tag{4.14}$$

を定義する。一般に $\boldsymbol{B}$ は時間の関数である。この内積は次の性質をもつ：

$$(\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{B})=(\boldsymbol{B},\ \boldsymbol{A}),\ (\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{A})\geq 0,\ (\textstyle\sum c_j\boldsymbol{A}_j,\ \boldsymbol{B})=\sum c_j(\boldsymbol{A}_j,\ \boldsymbol{B}) \tag{4.15}$$

$$(\boldsymbol{A},\ L_{-\epsilon}\boldsymbol{B})=-(\boldsymbol{B},\ L_{\epsilon}\boldsymbol{A}). \tag{4.16}$$

関数$F_{AB}(x)$は次の性質をもつ［19］：

$$F_{AB}(1-x)=F_{BA}(x) \qquad (0\leq x\leq 1) \tag{4.17}$$

変分原理は次の様に定式化される：functional

$$W[\boldsymbol{\Psi}^{(+)},\ \boldsymbol{\Phi}^{(-)}]=(\boldsymbol{\Psi}^{(+)}-\boldsymbol{\Psi}^{(-)},\ \mathrm{i}[\boldsymbol{P},\ \log D]\ \boldsymbol{E})+(\boldsymbol{\Psi}^{(-)},\ L_{\varepsilon}\boldsymbol{\Psi}^{(+)}) \tag{4.18}$$

を“stationary”にする密度行列を求めよ。

この変分問題（停留値問題である！）の解は(4.11)式を満たす演算子$\boldsymbol{\Phi}^{(\pm)}$であり，$W$［・］の停留値は

$$W[\boldsymbol{\Phi}^{(+)};\boldsymbol{\Phi}^{(-)}]=\boldsymbol{J}_{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{E}=-\boldsymbol{J}_{-\varepsilon}\cdot\boldsymbol{E}, \tag{4.19}$$

$$\boldsymbol{J}_{\pm\varepsilon}=(\boldsymbol{\Phi}^{(\pm)},\ \mathrm{i}[\boldsymbol{P},\ \log D]) \tag{4.20}$$

で与えられる。$\lim_{\varepsilon\to 0}\boldsymbol{J}_{\varepsilon}$が熱力学的流れである。

W［・］の停留値の物理的意味を調べておこう。そのためには，相対 entropy を導入するのがよい（$k_{\mathrm{B}}\equiv 1$とする）［12,16］：

$$S[\rho(t)\mid D]=\mathrm{Tr}\,\rho(t)\ \{\log\rho(t)-\log D\}\ \geq 0 \tag{4.21}$$

相対 entropy が非負であることは，Klein の不等式から導ける。(4.4)式を代入すると

$$S[\rho(t)\mid D]=\mathrm{Tr}\,\rho(t)\boldsymbol{\Phi}(t) \tag{4.22}$$

が得られる。一般に，entropy 生成は相対 entropy の時間微分で与えられる。

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S[\rho(t)\mid D]=\mathrm{Tr}\,\rho(t)[\mathrm{i}\boldsymbol{P},\ \log D]\ \boldsymbol{E}(t) \tag{4.23}$$

従って

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S[\rho(t)\mid D]\ \Big|_{t=0}=W[\boldsymbol{\Phi}^{(+)},\ \boldsymbol{\Phi}^{(-)}] \tag{4.24}$$

であることが示せる。W［・］の停留値は entropy 生成に等しい。

(4.20)式に(4.11)式の解を代入すると輸送係数の時間相関々数表現

$$\sigma_{\mu\nu}[\boldsymbol{\Phi}^{(+)}{}_{\nu},\ \boldsymbol{\Phi}^{(-)}{}_{\mu}]=\int_0^{\infty}\mathrm{d}t\mathrm{e}^{-\varepsilon t}\int_0^1\mathrm{d}x\,\mathrm{Tr}\ \{g_{\nu}D^{1-x}g_{\mu}(t)D^{x}\} \tag{4.25}$$

$$g_{\mu}(t)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht}g_{\mu}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht},\ g_{\mu}=\mathrm{i}[\boldsymbol{P}_{\mu},\ \log D] \tag{4.26}$$

が得られる。定常分布 D として canonical 分布 $\rho_c(=e^{-\beta H}/\mathrm{Tr}e^{-\beta H})$ を用いるなら(4.25)式は Kubo-Nakano 公式

$$\sigma^{c}_{\mu\nu} = \int_0^\infty dt e^{-\epsilon t} \int_0^\beta d\lambda \, \mathrm{Tr}\, \rho_c j_\nu j_\mu(t+i\lambda), \tag{4.27}$$

$$j_\mu(t) = e^{iHt} j_\mu e^{-iHt},\ j_\mu = i[H,\ \boldsymbol{P}_\mu] = i[\boldsymbol{P}_\mu,\ \log\rho_c]\ /\beta, \tag{4.28}$$

と同等である。

時間相関々数表現が導けた理由の一つは，内積の定義(4.13)にある。この内積の定義は，揺動散逸定理を措定していることは，次のようにして確かめられる。量子統計力学では，次の2種類の相関を定義する：

$$\mathrm{Tr}D[\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{B}] = F_{AB}(x=0)-F_{AB}(x=1), \tag{4.29}$$

$$\mathrm{Tr}D(\boldsymbol{AB}+\boldsymbol{BA})/2 = \{F_{AB}(x=0)+F_{AB}(x=1)\}/2 \tag{4.30}$$

左辺の平均値が右辺の様に書けることは Trace の性質から容易に導ける。一方，

$$F_{AB}(x+\alpha) = \exp(i\alpha\boldsymbol{P})F_{AB}(x) \tag{4.31}$$

$$\boldsymbol{p} = -i\partial/\partial x \tag{4.32}$$

が成り立つから(4.29)，(4.30)式は

$$\mathrm{Tr}D[\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{B}] = \{1-\exp(i\boldsymbol{p})\}\ F_{AB}(x)\Big|_{x=0}, \tag{4.33}$$

$$\mathrm{Tr}D(\boldsymbol{AB}+\boldsymbol{BA})/2 = \frac{1}{2}\ \{1+\exp(i\boldsymbol{p})\}\ F_{AB}(x)\Big|_{x=0}, \tag{4.34}$$

と表わすことができる。(4.13)，(4.33)，(4.34)式が示すようにこれら3つの基本的統計量はすべて関数 $F_{AB}(x)$ の知識から求められる。このことが揺動散逸定理に他ならない[10]。

Nakano の変分原理の本質は，次の点に集約されることが分る。変分関数 $W[\boldsymbol{\Phi}^{(+)},\ \boldsymbol{\Phi}^{(-)}]$ は，1つの時間発展方程式のみでなくその時間反転を同時に含む。これは，Lippmann-Schwinger の散乱理論と概念的に非常に近いものである。2つの時間方向を見るとき，不可逆的法則が見えてくるのである。不可逆性の本質は

$$W[\boldsymbol{\Phi}^{(+)},\ \boldsymbol{\Phi}^{(-)}] \geq 0 \tag{4.35}$$

に集約される。不可逆過程での entropy 生成は正である（熱力学第2法則)。ここで，不等式(4.35)は純数学的不等式(4.21)から無条件には導くことができない点に注意しておこう。肝心なのはいかなる物理的アイデアの下にどの様な条件をつけることで

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} S[\rho(t) \mid D] \geq 0 \tag{4.36}$$

を示すのかである。この点についてはOjima-Hasegawa-Ichiyanagi 論文(1989)を参照されたい。

条件(4.35)は「時間相関々数は有限の緩和時間で減衰する」という条件に他ならず，不可逆性の本質にかかわる条件である。

ここでの主題から少し外れるが，Lippmann-Schwinger 散乱理論を利用した変分原理の一つにSauermann の変分原理［17］がある。

§5. 時間発展の２つの向き

Nakano の変分原理には時間発展の向きが異なる２つの変分演算$\boldsymbol{\Phi}^{(+)}$が含まれている。この事には何か深い物理的内容が秘められているのであろうか。向きの異なる発展方程式（forward と backward）を用いる変分原理は，確率論的方程式（従って，不可逆性は最初から導入されている）に対して Hasegawa ［18］も展開している。Nakano は Lippmann-Schwinger 散乱理論との類似において，「２つの向き」の重要性を暗示的に述べるにとどめていた。最近の論文で Nakano(1990)は，不可逆過程の本質にかかわって，「２つの向き」の重要性を強調している。

不可逆過程の古典論と量子統計力学の見かけ上の大きな差異はどこに現れているかといえば，古典論では極値問題である変分原理が量子論的変分原理では停留値問題になっている点である。数式で比較すると(3.10)式と(4.16)式の違いである。古典論では(3.10)式のおかげで極値問題が定式化できた。

［5-1］Nakano-Hattori 理論［11］

Nakano と Hattori(1990)は，時間反転の性質を利用して情報の縮約による不可逆過程論を新たに展開した。停留値問題をいかにして極値問題に変えるかが第１の問題である。そのためには，内積の定義を次の様に変更しなければならない：

$$\langle \boldsymbol{\Phi},\ \boldsymbol{\Psi} \rangle = -\int_0^{\beta} \mathrm{d}\lambda\, \mathrm{Tr}\, \overline{\boldsymbol{\Phi}}\, \rho_c e^{\lambda H} \boldsymbol{\Psi} e^{-\lambda H} \tag{5.1}$$

ここで$\overline{\boldsymbol{\Phi}}$は$\boldsymbol{\Phi}$の時間反転した演算子である。例えば，流れは$\overline{\boldsymbol{j}} = -\boldsymbol{j}$であり，電気分極は$\overline{\boldsymbol{P}} = \boldsymbol{P}$である。一般に，演算子は次の様に分解することができる：

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}' + \boldsymbol{A}'' \ ;\ \overline{\boldsymbol{A}'} = -\boldsymbol{A}'.\ \ \overline{\boldsymbol{A}''} = \boldsymbol{A}'' \tag{5.2}$$

系の Hamiltonian $H(=\overline{H}$と仮定しておく）を対角化する表示を用いると

$$\langle \boldsymbol{\Phi},\ L_{\varepsilon} \boldsymbol{\Phi} \rangle = \sum \frac{\rho_m - \rho_n}{E_m - E_n} \{ \varepsilon (|\ \langle m \mid \boldsymbol{\Phi}'' \mid n \rangle\ |^2 - |\ \langle m \mid \boldsymbol{\Phi}' \mid n \rangle\ |^2)$$

$$+\,2\mathrm{i}(E_m-E_n)\ \langle m\mid \boldsymbol{\Phi}'\mid n\rangle\ \langle n\mid \boldsymbol{\Phi}''\mid m\rangle\},\tag{5.3}$$

$$\langle \boldsymbol{\Phi},\ \boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}\rangle = -2\sum\frac{\rho_m-\rho_n}{E_m-E_n}\ \langle m\mid \boldsymbol{\Phi}'\mid n\rangle\ \langle n\mid \boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}\mid m\rangle,\tag{5.4}$$

と書けることは容易に確かめられる。ただし，$H\mid m>=E_m\mid m>$，$\rho_c\mid m>=\rho_m\mid m>$ とした。ここで要点は，$\boldsymbol{\Phi}''$ と $\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}$ を結びつける行列要素がないということである。$\boldsymbol{\Phi}''$ の行列要素は $\boldsymbol{\Phi}'$ の行列要素から求められる：

$$\varepsilon\ \langle n\mid \boldsymbol{\Phi}'\mid m\rangle = \mathrm{i}(E_m-E_n)\ \langle n\mid \boldsymbol{\Phi}'\mid m\rangle\tag{5.5}$$

(5.5)式を(5.3)式に代入して「$\boldsymbol{\Phi}''$ を消去する」と新しい変分原理が定式化できる：

$$W(\boldsymbol{\Phi}') = 2\ \langle \boldsymbol{\Phi}',\ \boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}\rangle - \langle \boldsymbol{\Phi}',\ \tilde{L}\boldsymbol{\Phi}'\rangle\tag{5.6}$$

の極値を求めよ。ただし

$$\tilde{L}\boldsymbol{\Phi}' = \{[H,\ [H,\ \boldsymbol{\Phi}']] + \varepsilon^2\boldsymbol{\Phi}'\}\ /\varepsilon.\tag{5.7}$$

演算子 $\tilde{L}$ は

$$\langle \boldsymbol{\Phi},\ \tilde{L}\boldsymbol{\Psi}\rangle = \langle \boldsymbol{\Psi},\ \tilde{L}\boldsymbol{\Phi}\rangle,\ \langle \boldsymbol{\Phi},\ \tilde{L}\boldsymbol{\Phi}\rangle \geq 0\tag{5.8}$$

を満たしているので，新しく提案された変分原理は極値問題になっている。このことから，変分問題において，時間反転に関して even である部分を消去（すなわち，情報の縮約）によって不可逆性が導入されることが分る。even parts は外場と直接的には相互作用しないので，自然に消去することができた。外場の効果との関連で情報の縮約が導入されたのである。ここでの不可逆性の導入は Boltzmann の方法と明確に区別されるものである。

[5-2]　散乱過程の考察

不可逆過程論においては確率がどこで介入してきたかを明らかにしておくことが望まれる。極値原理を定式化するために，Liouville-von Neumann 方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}D(t) + \mathrm{i}[H_t+V+R,\ D(t)] = 0\tag{5.9}$$

から出発する。ただし

$$H_t = H-\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E}(t)\tag{5.10}$$

であり，R は散乱中心（熱浴）の Hamiltonian，V は系と熱浴との相互作用である。系と熱浴の相互作用は時刻 t_0 に switch-on されたとする。

相互作用表式を用いて考察するとよい。

$$D(t)=e^{-iR(t-t_0)}M(t)e^{iR(t-t_0)} \tag{5.11}$$

と定義すると，(5.9)式は

$$\frac{\partial}{\partial t}M(t)+i[H_t+V(t),\ M(t)]=0 \tag{5.12}$$

$$V(t)=e^{iR(t-t_0)}Ve^{-iR(t-t_0)} \tag{5.13}$$

熱浴の効果を消去するには熱浴の状態に関する partial trace をとればよい：

$$\rho(t)\equiv \mathrm{Tr}^{(R)}M(t)=\mathrm{Tr}^{(R)}D(t). \tag{5.14}$$

従って，方程式(5.12)は

$$\hat{L}\rho(t)=C\rho(t) \tag{5.15}$$

と書ける。ただし，$\hat{L}\rho(t)$は一般化された drift 項であり

$$\hat{L}\rho(t)=\frac{\partial}{\partial t}\rho(t)+i[H_t,\ \rho(t)] \tag{5.16}$$

である。一方，

$$C\rho(t)=(-i)\mathrm{Tr}^{(R)}\ [V(t),\ M(t)] \tag{5.17}$$

は衝突項である。概念的には，(5.15)式が Boltzmann 方程式に対応している。$C\rho(t)$は Boltzmann 方程式の衝突項である。

熱浴との相互作用 V は弱いと仮定して V に関する摂動論を用いると(5.17)式の右辺は V の 2 次摂動で近似すると散乱確率に関係する。この結果を利用すると可逆な方程式(5.15)が不可逆な方程式に変る。演算子 C は一般には非線型演算子になる。散乱確率の導入が不可逆性発現の原因であり，この理論は Boltzmann の精神に沿ったものである。

線型応答に限定するときには，

$$\rho(t)=\rho_c\left\{1+\int_0^1 dx\,\rho_c^{-x}\ \phi^{(\pm)}\rho_c^{x}e^{\pm\epsilon t}\right\} \tag{5.18}$$

式により，変分演算子$\phi^{(\pm)}$を導入する。このとき

$$\hat{L}\rho(t)\fallingdotseq\rho_c\int_0^1 dx\,\rho_c^{-x}\ \{\pm\epsilon\,\phi^{(\pm)}+i[H,\ \phi^{(\pm)}]-\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}\}\ \rho_c^{x}e^{\pm\epsilon t} \tag{5.19}$$

であり衝突項は

$$C\rho(t)\fallingdotseq\rho_c\int_0^1 dx\,\rho_c^{-x}L^{(s)}\phi^{(\pm)}\rho_c^{x}e^{\pm\epsilon t} \tag{5.20}$$

と近似することができる。従って，(5.15)式は

$$\rho_{\mathrm{c}} \int_0^1 \mathrm{d}x\, \rho_{\mathrm{c}}^{-x} \quad \{\mathscr{L}_{\pm\epsilon}\, \boldsymbol{\phi}^{(\pm)} - \boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}\} \quad \rho_{\mathrm{c}}^{x} = 0. \tag{5.21}$$

$$\mathscr{L}_{\pm\epsilon} = L_{\pm\epsilon} - C \tag{5.22}$$

と書くことができる。$L_{\pm\epsilon}$ は(4.12)式で定義した。

新しい変分原理は結局，次の様に定式化できることになる：functional

$$\tilde{W}[\boldsymbol{\Psi}^{(+)},\ \boldsymbol{\Psi}^{(-)}] = (\boldsymbol{\Psi}^{(-)} - \boldsymbol{\Psi}^{(+)},\ \boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}) - (\boldsymbol{\Psi}^{(-)},\ L_{\epsilon}\boldsymbol{\Psi}^{(+)}) \tag{5.23}$$

を“extremum”にする密度行列を求めよ。

この極値問題の解は(5.21)式を満たす密度行列であり，$\tilde{W}$ [・] の最大値は

$$\tilde{W}\ [\boldsymbol{\Phi}^{(+)},\ \boldsymbol{\Phi}^{(-)}] = (\boldsymbol{\Phi}^{(-)},\ L^{(s)}\boldsymbol{\Phi}^{(+)}) = -(\boldsymbol{\Phi}^{(+)},\ \boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}) \tag{5.24}$$

に等しい。極値問題を定式化するに当って本質的なところは，対称な演算子 $L^{(s)}$ を導入したところである。この点は，Nakano-Hattori 理論と同じ論理である。ここでは，衝突項をとり出すことで，$L^{(s)}$ を導入した。この意味で，不可逆性の導入は Boltzmann の流れを汲むものである。

［5-3］　結論

以上２つの方法を比較してみると Nakano-Hattori 理論は，密度行列の摂動項のうちから時間反転に関して even な部分を消去することで Boltzmann 衝突項に該当する効果がとり出せることを示したものである。一方，対称な演算子 $L^{(s)}$ の存在は，詳細釣合いの条件を満たす散乱過程の存在を前提していることが分る。even parts の消去に伴う情報の縮約が確率の介入を招くのである。

更に，Nakano-Hattori 理論で導入される演算子 $\tilde{L}$，(5.7)は H に関する二重交換子の時間積分をとることを含んでおり，彼らの H に散乱中心との相互作用を含めておけば，［5-2］で解説した Boltzmann の精神を復活させることができる。どちらの理論でも輸送係数に対する Kubo-Nakano 公式が得られる点は共通している。時間相関々数表式が求められる上，相関々数は有限の緩和時間で減衰すること（この点が不可逆性の本質であることを強調する）が変分法では自然にとり入れられているのである。Kubo 理論との大きな相異点の１つである。Nakano-Hattori 理論は，散乱中心の性質に関してどの様なモデルを導入することなしに，極めて一般的な方法で不可逆性を導入したのであり，方法論的価値の最も高い概念であろう。

最後に，中野藤生，北原和夫，小嶋泉の諸氏にはいつもいろいろ親切な議論をしていた

だいた。大変お世話になったことを記して諸氏に謝意を表します。執筆を勧めて下さった池田研介氏にお礼を申し上げます。

参考文献

[1] H. Nakano, Prog. Theor. Phys. **15** (1956) 77 : **17** (1957) 145.
[2] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan **12** (1957) 570.
[3] N. G. van Kampen, Phys. Norv. **5** (1971) 279.
[4] R. Kubo, N. Hashitsume, and M. Toda, *Statistical Physics II* (Springer-Verlag, 1985), §4.7.
[5] L. Onsager, Phys. Rev. **37** (1931) 405; **38** (1931) 2265.
[6] S. H. Burbury, Nature **51** (1894) 78.
[7] J. M. Ziman, Canad. J. Phys. **34** (1956) 1256.
[8] H. Nakano, Proc. Phys. Soc. **82** (1962) 757; Prog. Theor. Phys. **49** (1973) 1503.
[9] H. B. Callen and T. A. Welton, Phys. Rev. **83** (1951) 34.
[10] M. Ichiyanagi, J. Phys. Soc. Japan **60** (1991) ①1226, ②3271.
[11] H. Nakano and M. Hattori, Prog. Theor. Phys. **83** (1990) 1115.
[12] I. Ojima, H. Hasegawa and M. Ichiyanagi, J. Stat. Phys. **50** (1988) 633.
[13] H. Nakano, Prog. Theor. Phys. **77** (1987) 880.
[14] P. Glansdorff and I. Prigogine; *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations* (Wiley, 1971).松本・竹山訳「構造，安定性，ゆらぎ」(みすず書房)
[15] I. Prigogine, *Étude Thermodynamique des Phenomines Irreversibles* (Maison Desoer, 1947).
[16] M. Ichiyanagi, J. Phys. Soc. Japan **55** (1986) 2963.
[17] G. Sauermann, Physica **98A** (1979) 352.
[18] H. Hasegawa, Prog. Theor. Phys. **56** (1976) 44.
[19] T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. **14** (1955) 351.